

А. МАКАРОВ, О. КОБИТОВИЧ, Д. САВІЦЬКИЙ, О. ЄГУРНОВ

ЕНЕРГОНОСІЇ З ВІДВАЛІВ

Колоїдно-хімічні методи отримання палива на основі відходів вуглезбагачення

До пошуку альтернативних видів палива і нетрадиційних джерел енергії вітчизняних учених спонукає низка факторів, серед яких хронічна енергозалежність України від однієї країни — головного постачальника енергоносіїв, обмеженість власних запасів паливних ресурсів і посилення негативного впливу на довкілля в результаті діяльності паливно-енергетичного комплексу. Пропонована стаття репрезентує актуальну розробку, що передбачає використання відходів вуглезбагачення, які забруднюють навколишнє середовище, для одержання водовугільного палива.

Після збагачення вугілля залишаються відходи — вугільні шлами, які накопичуються у відстійниках і є постійним джерелом забруднення навколишнього середовища. В Україні діє 53 вуглезбагачувальні фабрики із сумарною річною промисловою потужністю 135 млн т переробленого рядового вугілля. У відстійниках збагачувальних фабрик і шламонакопичувачах Мінвуглепрому та Укркоксу міститься більше як 100 млн т вугільних шламів та відходів флотації, які можуть бути додатковим енергоносієм [1]. Зольність гірської породи у відвалах коливається в межах 40–70%, а вміст органічного залишку становить 30–60%. Однак тех-

нології, які застосовують для вилучення із шламів вуглецевмісного пального складника не дозволяють його підвищити. Вугільні шлами також не можна використати у виробництві дорожніх матеріалів, оскільки вони (шлами) містять органічний вуглець у породному залишку.

Вугілля, яке міститься у відходах вуглезбагачення, можна використовувати в тому разі, якщо відходи переробляти в промислову продукцію — водовугільне паливо (ВВП), розроблення ефективних процесів отримання і використання якого базується на наукових основах колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки.

© МАКАРОВ Анатолій Семенович. Доктор технічних наук. Провідний науковий співробітник Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України.

КОБИТОВИЧ Оксана Мар'янівна. Аспірантка цього інституту.

САВІЦЬКИЙ Денис Павлович. Аспірант цього інституту (Київ).

ЄГУРНОВ Олександр Іванович. Кандидат технічних наук. Президент ЗАО «АНА-ТЕМС» (Дніпропетровськ). 2009

ВВП характеризується більшою реакційною здатністю, ніж вихідне вугілля, меншою температурою займання, високим ступенем вигорання палива (до 99%) [3]. ВВП вважають екологічно чистим, оскільки під час його спалювання викиди забруднювальних речовин перебувають на допустимому рівні, без спорудження капіталоемних установок з очищення продуктів згорання від оксидів сірки, азоту, вуглецю, сажі та канцерогенних речовин. Летка зола агломерується, у результаті чого викиди твердих частинок скорочуються на 80–90% [4–6].

Вимоги максимально можливої текучості водовугільного палива на основі шламів набувають особливого значення у зв'язку із розробленням технологій їх безпосереднього спалювання в котлоагрегатах, розпилювання в топках форсунками, а також трубопровідного гідротранспортування. Зважаючи на те, що вміст органічного складника в шламах коливається від 35 до 60%, необхідно підвищити масову частку пального компонента в суспензії до 65–75%. Для створення ефективної технології отримання висококонцентрованих водовугільних суспензій (ВВВС) на основі відходів вуглезбагачення, окрім зольності, складу мінеральної і органічної частини, ступеня окислення, стадії метаморфізму вугілля, необхідно враховувати наявність на поверхні добавок флотореагентів, які могли залишитися в процесі збагачення.

Співробітники Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України розробили технологічні схеми отримання ВВП на основі вугілля марок «Г» і «Д», а також вивчили вплив низки факторів на їхні характеристики [7–15]. Набутий досвід дає підстави стверджувати, що збільшити концентрацію вугілля в суспензії при збереженні її текучості можна, забезпечивши оптимальний гранулометричний склад частинок дисперсної фази — бімодальний, за-

стосувавши при цьому спеціальні хімічні добавки — пластифікатори, стабілізатори. При цьому технологія отримання ВВП передбачає мокре подрібнення вугілля в млині (механохімічне оброблення) [16].

Ефект бімодального гранулометричного складу зумовлений тим, що дрібні частинки вугілля розміщуються між більшими частинками, витісняючи певну кількість води з агрегатів, унаслідок чого в'язкість суспензії знижується, створюючи умови для підвищення концентрації дисперсної фази.

Як метод фізико-хімічного модифікування поверхні механохімічне оброблення відходів вуглезбагачення під час подрібнення дозволяє в достатньо широких межах впливати на структуру поверхневих шарів і хімічні властивості поверхні твердої фази.

Характер механохімічних процесів досить специфічний, а шлях їх перебігу залежить від комплексу властивостей подрібнюваної речовини, умов проведення диспергування, дисперсійного середовища і хімічної добавки. При диспергуванні утворюється принципово нова поверхня, що може стимулювати хімічні реакції [17–20]. Механоактивація відходів вуглезбагачення може спричинити зміну міжмолекулярних зв'язків, що супроводжується їх послабленням, а інколи викликає механічний розрив хімічних зв'язків і утворення активних центрів із підвищеною реакційною здатністю [21].

Важлива роль у механохімічних процесах належить середовищу, у якому відбувається диспергування. П.А. Ребіндер установив, що зниження міцності матеріалу в поверхнево-активних середовищах зумовлене зменшенням роботи, необхідної для збільшення поверхні твердого тіла, внаслідок адсорбції поверхнево-активних речовин (ПАР) і зниження вільної поверхневої енергії [22]. У процесі мокрого подрібнення за участі хімічних добавок відбувається механохімічна модифікація вугільних частинок. Молекули ПАР адсорбуються на по-

верхні частинок шламу, при цьому зменшується міжфазна енергія зчеплення й полегшується дезагрегація частинок. Крім того, адсорбований шар згладжує мікрошорсткість частинок, зменшуючи коефіцієнт тертя між ними. Створення однойменного електричного заряду на поверхні частинок твердої фази в результаті адсорбції добавок виключає можливість їх зчеплення завдяки електростатичним силам. Сукупність указаних процесів дає можливість знижувати в'язкість вугільної суспензії і суттєво збільшувати концентрацію твердої фази при отриманні ВВП.

Теоретичною передумовою отримання водовугільних суспензій на основі шламів із максимальною текучістю і високою концентрацією дисперсної фази при підтриманні низького рівня неньютонівської в'язкості є знання основних параметрів висококонцентрованих дисперсних систем, їхніх критичних значень і безпосереднього впливу цих факторів на процеси структуроутворення. Розглянемо найважливіші з них.

Розмір частинок. Якщо характерний розмір частинок D_0 менший від критичного $D_{0,кр.1}$, то в результаті того, що сили зчеплення частинок одна з одною стають співрозмірними з їхньою силою тяжіння, у таких системах самовільно утворюються коагуляційні просторові структури. При утворенні коагуляційної сітки і окремих її елементів між частинками вугілля залишається досить тонкий і термодинамічно стійкий прошарок рідкого дисперсійного середовища (у нашому прикладі води), його товщина відповідає мінімуму вільної енергії системи, який спостерігаємо при зближенні дисперсних частинок до малої кінечної відстані. Зблизившись до такої відстані, дисперсні частинки залишаються зв'язаними одна з одною доти, доки теплова і механічна дія не зруйнує встановлені зв'язки, при цьому коагуляційні контакти сприяють утворенню таких більш-менш значних (за розмі-

ром) і стійких агрегатів, як кінетичні одиниці [22, 23].

Критичний розмір частинок $D_{0,кр.}$ визначаємо з таких співвідношень:

Для паст і суспензій при ближній коагуляції і високому ступені наповнення:

$$D_{0,кр.1} \approx (k/h_{к1}) [A/(\Delta\rho g)]^{1/2} \quad (1).$$

Для частинок у положенні дальньої коагуляції використовуємо частково добавки ПАВ:

$$D_{0,кр.2} \approx (1/h_{к2}) [B/(\Delta\rho g)]^{1/3} \quad (2),$$

де $\Delta\rho$ — ефективна густина твердої фази в дисперсному середовищі; g — прискорення вільного падіння, A — константа Гамакера; B — константа молекулярної взаємодії з урахуванням електромагнітного запізнення дисперсійних сил; $h_{к1}$ і $h_{к2}$ — відстань між частинками під час їх фіксації в положенні ближньої і дальньої коагуляції; k — константа порядку одиниці.

Розраховуючи реальні значення $D_{0,кр.1}$ і $D_{0,кр.2}$, отримуємо середній характерний розмір частинок 10–100 мкм.

Важливий висновок із наведеної оцінки критичного розміру частинок полягає в тому, що основна частка частинок вугілля із $D_0 < 200\text{--}250$ мкм, особливо в області < 100 мкм, проявляє схильність до самовільної агрегації, тобто до утворення просторової структурної сітки, усередині якої може утримуватися значна кількість води [24].

Концентрація твердої фази. Структуроутворення, що підсилюється в міру зменшення розміру частинок $D_0 < D_{0,кр.}$ і росту концентрації ϕ , зумовлює появу граничної напруги зсуву P_0 і росту в'язкості суспензії $\eta_{еф.}$. У загальному вигляді граничну напругу зсуву можна виразити такою приблизною залежністю [25]:

$$P_0 \approx \alpha F_{св} f(\phi)/D_0^2, \quad (3),$$

де α — коефіцієнт, що враховує геометрію розташування частинок $\alpha \approx 1$; $F_{св}$ — середнє значення сили зчеплення в контакті; $f(\phi)$ — функція концентрації. Із співвідношення (3)

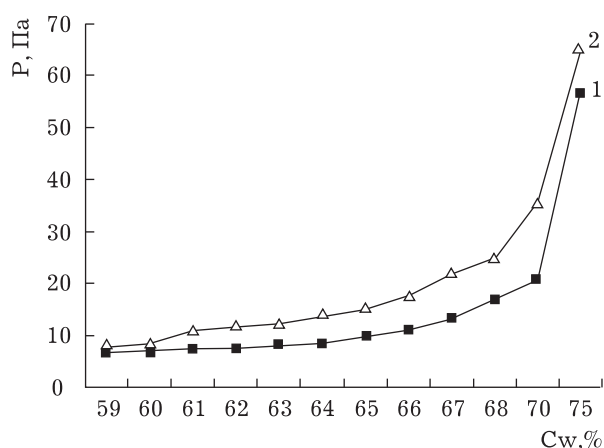


Рис. 1. Залежність граничної напруги зсуву ВВП (відходи гідрозбагачення вугілля марки «Г», зольністю 42,5 %) від концентрації твердої фази з різним гранулометричним складом (1 – бімодальний, 2 – полімодальний)

впливає, що гранична напруга зсуву (так само як і в'язкість системи) різко зростає із зменшенням середнього характерного розміру частинок. Величина $f(\varphi)/D_0^2 = n_v$ характеризує число контактів між частинками в одиниці об'єму. Сила зчеплення між частинками зростає пропорційно їхньому радіусу. Реологічна поведінка суспензії характеризується двома критичними концентраціями – початковою (мінімальною) φ_0 , що відповідає початку утворення структури, і $\varphi_{кр.1}$, при якій різко зростає P_0 .

З метою визначення впливу розміру частинок і характеру їх розташування на граничну напругу зсуву системи вивчали ВВВС на основі відходів гідрозбагачення вугілля марки «Г», вологістю 1,65 %, зольністю 42,5 %. Як комплексну добавку використовували лігносульфонат натрію – сіль лігносульфонової кислоти (ЛСТNa).

Як бачимо з наведених даних, збільшення концентрації дисперсної фази ($C_{т.ф.}$) більше як на 65% приводить до інтенсивного подрібнення твердої фази під час механоактивації (табл. 1, 2).

При щільнішому розташуванні подрібнення шламу відбувається не тільки під

Таблиця 1. Розподіл частинок дисперсної фази ВВВС за розмірами (відходи гідрозбагачення вугілля марки «Г», зольністю 42,5 %) бімодальне розташування

Межі фракцій, (г, мкм)	Вміст фракції (%мас); $C_{т.ф.} = 63\%$	Вміст фракції (%мас); $C_{т.ф.} = 65\%$	Вміст фракції (%мас); $C_{т.ф.} = 67\%$
125–13,5	3,1	2,4	3,0
13,5–9,54	12,8	10,3	10,8
9,54–6,75	17,0	14,4	16,9
6,75–5,51	16,3	16,3	18,4
5,51–4,27	5,6	4,9	3,6
4,27–3,02	7,2	7,5	6,5
3,02–2,46	12,4	15,6	12,2
2,46–1,74	8,3	12,4	11,2
1,74–1,42	9,1	8,7	8,8
1,42–1,23	8,2	7,5	8,6

Таблиця 2. Розподіл частинок дисперсної фази ВВВС за розмірами (відходи гідрозбагачення вугілля марки «Г», зольністю 42,5 %) полімодальне розташування

Межі фракцій, (г, мкм)	Вміст фракції (%мас); $C_{т.ф.} = 63\%$	Вміст фракції (%мас); $C_{т.ф.} = 65\%$	Вміст фракції (%мас); $C_{т.ф.} = 67\%$
125–13,5	10,3	14,3	11,2
13,5–9,54	9,0	6,3	8,3
9,54–6,75	10,3	2,7	3,3
6,75–5,51	5,1	2,7	3,9
5,51–4,27	10,3	1,8	4,7
4,27–3,02	11,5	10,7	9,0
3,02–2,46	6,4	14,3	15,6
2,46–1,74	11,5	24,1	22,5
1,74–1,42	15,4	7,1	11,2
1,42–1,23	10,2	16,0	10,3

дією розмелювальних тіл, але й при їх взаємодії. При більш низьких концентраціях дисперсної фази взаємодія частинок шламу набагато слабша. Збільшення кон-

центрації зумовлює безпосередній контакт між частинками твердої фази, що підвищує інтенсивність подрібнення.

Для ВВП на основі шламів, що має полімодальний розподіл частинок за розмірами (табл. 2), характерне зростання граничної напруги зсуву (рис. 1, крива 2). У разі бімодального розташування частинок (табл. 1) напруга зсуву підвищується в допустимих межах навіть при концентрації 70%. Отже, зростання напруги зсуву зумовлене не тільки підвищенням концентрації дисперсної фази, але й співвідношенням крупних і дрібних фракцій.

Гранулометричний склад системи. Необхідність вибору оптимального гранулометричного складу для досягнення високих значень концентрацій дисперсної фази досить важлива, оскільки суттєво впливає на величину $\phi_{\text{макс}}$. У грубодисперсних системах $D_0 > D_{0,\text{кр}}$ полідисперсність підвищує щільність розташування. У висококонцентрованих дисперсних системах, до яких належить ВВП, із відносно крупними частинками ($D_0 > 200$ мкм) також містяться частинки невеликих розмірів ($D_0 < 20$ мкм). Надлишкова кількість частинок цієї фракції може перешкоджати досягненню високих значень концентрації (табл. 2).

Сили ван-дер-ваальсівської міжмолекулярної взаємодії між двома сферичними частинками визначають за формулою:

$$F_{\text{св.}} = AD_0 / (24h_{\text{к1}}^2) \quad (4),$$

а між сферичною частинкою і плоскою поверхнею в умовах ближньої коагуляції — за формулою:

$$F_{\text{св.}} = AD_0 / (12h_{\text{к1}}^2) \quad (5),$$

де A — константа Гамакера, $h_{\text{к1}}$ — відстань між сферичними частинками або сферичною частинкою і плоскою поверхнею. Сили зчеплення у формулі (4) у два рази менші, ніж у формулі (5), тому дрібні фракції «наліпають» на поверхні крупних. Застосування ефективних добавок дозволяє знизити

роль у системі високодисперсної фракції. Реалізація оптимального гранулометричного складу для систем із $D_0 \ll D_{0,\text{кр}}$ можлива лише в умовах граничного руйнування структури ($P_0 \rightarrow 0$) або ж при регулюванні сили та енергії взаємодії частинок таким чином, щоб уникнути утворення стійких структур. В умовах сухого подрібнення частинки шламу набувають несферичної форми, а частка сильноанізотричних частинок зростає. При мокрому подрібненні, особливо в поєднанні з модифікаторами поверхні, вміст анизотричних частинок, навпаки, зменшується [26], що уможливує вищу концентрацію ВВВС.

Склад вугільних шламів. Наявність у складі шламів мінерального і органічного складників, які подрібнюються до різної дисперсності, забезпечує максимально щільне розташування частинок дисперсної фази. Дрібні частинки глинистого складника утворюють коагуляційну структуру у вигляді просторової решітки навколо крупних частинок вугілля, перешкоджаючи їх седиментації. Відповідно крупні частинки вугілля перешкоджають подальшому зближенню дрібних частинок мінерального складника. Враховуючи те, що шлами містять як органічний, так і значну кількість неорганічного складника, а дія добавок визначатиметься властивостями компонентів, розглянемо їхній склад:

а) *склад органічної частини:* Модель хімічної структури органічної маси вугілля містить такі структурні фрагменти: Ar — ароматичні конденсовані кільця (число кілець коливається в середньому від 1 до 5); SA — циклоалканові фрагменти; X — функціональні групи (-OH, -COOH, -NH₂, -SH); R — алкільні замісники (C₁ — C_n); M — «місток» (-CH₂)_m, -O-, -O-CH₂-, -NH-, -S-, -CA-). У ряді метаморфізму співвідношення структурних фрагментів змінюється. Наприклад, кількість конденсованих кілець (Ar) збільшується, а кількість M, R, X і SA зменшується,

ся. Серед гетероатомів (N, O, S) в органічній масі низько- і середньометаморфізованого вугілля переважає кисень [27];

б) *склад неорганічної частини*: Мінеральні домішки вугілля можуть бути різноманітного походження. Мінеральна частина відходів представлена переважно глинистим матеріалом, який, в одному випадку, майже не зв'язаний з органічною частиною, а в другому — перебуває в тісному контакті з нею (у вигляді вуглепородних утворень). Три основні класи мінералів утворюють основну кількість речовин, що супроводжують викопне вугілля: 1) силікати (здебільшого алюмосилікати, тобто глини і сланці); 2) сульфідні, у яких переважає сульфід заліза; 3) карбонати (Ca, Mg, Fe). Ці три класи мінералів становлять 95–98% усієї мінеральної частини вугілля.

Хімічні добавки у ВВП. Підбираючи добавки для отримання стійких і разом із тим текучих висококонцентрованих водовугільних суспензій, необхідно враховувати ефективність їх впливу на три основні фізико-хімічні процеси: змочування твердої поверхні, диспергування твердої фази під час механоактивації і стабілізація системи. Від цих факторів залежатиме характер дисперсної структури, її реологічні властивості, агрегативна і седиментаційна стійкість. ВВП на основі відходів збагачення вугілля з мозаїчною поверхнею, ліофобними і ліофільними ділянками виявляє агрегативну нестійкість, самовільну агрегацію частинок (під дією молекулярних сил) з утворенням агрегатів і просторових структур. Якщо органічна частина шламів погано змочена дисперсійним середовищем, що зумовлено високим значенням міжфазного натягу на межі твердої і рідкої фази, то неорганічна частина поводить навпаки. При мокрому подрібненні диспергування і змочування частинок шламу у ВВП регулюється адсорбцією різних добавок на гідрофобних або гідрофільних ділянках по-

верхні. Щоб уникнути взаємодії частинок шламу на гідрофобних ділянках і запобігти їх агрегації у водному середовищі, необхідно модифікувати поверхню твердої фази водорозчинними ПАР. Молекули ПАР, унаслідок дифільності своєї будови, адсорбуючись на органічному складникові шламу, ліофілізують його і збільшують спорідненість міжфазного шару з дисперсійним середовищем. Необхідно відзначити, що речовина, яка володіє добрими диспергувальними властивостями, необов'язково повинна бути поверхнево активною [22]. Проте, навіть досягнувши нормального диспергувального ефекту і високої концентрації ВВП, можуть виникнути проблеми його стабілізації. Диспергатори — змочувачі поверхні, — забезпечуючи агрегативну стійкість частинок високодисперсної фази, не запобігають седиментації крупних частинок, які можуть захоплювати із собою частинки меншого розміру. Найсильніший фактор стабілізації концентрованих дисперсних систем — це структурно-механічний бар'єр, одним із проявів якого є «стеричне відштовхування» [22, 29]. При аналізі взаємодії двох частинок дисперсної фази, стабілізованих міжфазними адсорбційними шарами, виділяють дві моделі: 1) «зіткнення» двох адсорбційних шарів із взаємопроникненням сегментів молекул у зоні контакту [30]; 2) стискання адсорбційних шарів при збереженні залишкового прошарку в зоні контакту, без взаємопроникнення сегментів молекул [31]. При достатньому вмісті ПАР і утворенні структурованих желеподібних шарів стабілізатора в адсорбційних шарах, які володіють пружними властивостями, відбувається механічна (реологічна) протидія зближенню частинок або їхня протидія під час зіткнення. Проте структурно-механічний бар'єр не оберігає від зчеплення зовнішніх шарів самих оболонок, якщо поверхнева енергія на зовнішньому боці оболонок (у зоні контакту) не-

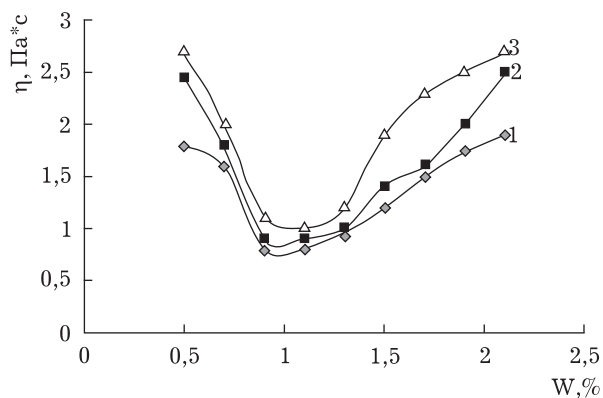


Рис. 2. Зміна в'язкості ВВП (з масовою концентрацією 1 – 63%, 2 – 65%, 3 – 68%) (відходи гідрозбагачення вугілля марки «Г», зольністю 42,5 %) за наявності добавки ЛСТНа різної концентрації

достатньо мала. Таким чином, ефективність бар'єра повинна залежати від природи поверхні. Якщо стабілізатор полімер, то відштовхування також матиме ентропійну природу: при зближенні частинок число можливих конформацій молекулярного ланцюга зменшується [32].

У зв'язку з великою кількістю добавок ефективність дії кожної з них або їхньої сукупності, а також порядок уведення визначатимуться складом шламів, зольністю, ступенем окислення, наявністю залишків флотореагентів, технологією отримання і кінцевою метою використання ВВП.

Використана добавка лігносульфонату натрію (рис. 2) ефективна при концентрації 0,8–1,5% від маси дисперсної фази, оскільки при такій концентрації спостерігаємо мінімум в'язкості ВВП із різним ступенем наповнення дисперсної системи.

Узагальнюючи досвід використання хімічних добавок, їх можна розділити на: пластифікатори і стабілізатори, деякі з добавок (наприклад лігносульфонати) мають комплексні властивості:

а) *пластифікатори*: солі органічної сульфокислоти, алкілбензолсульфонат, алкілсульфонат, алкілнафталінсульфонат, сульфонати амідів жирних кислот, солі амінів,

алкіларилсульфонат, алкілантраценсульфонат, сульфати етоксильованих алкілфенолів, фосфати етоксильованих спиртів, четвертинні амонієві сполуки, амінооксиди, алкілкарбоксі- і сульфобетаїни, поліефіри та їхні похідні, полістиренсульфонова кислота, сульфовані й етоксильовані гумінові кислоти, вуглелужний реагент, сульфомеламін, нафталін сульфокислоти [33–38];

б) *стабілізатори*: солі полікарбонічних кислот, наприклад амонієва сіль поліакрилової кислоти, поліалкіленоксид, співполімери продуктів оксиду етилену, оксид алкілену з високою молекулярною масою, співполімер олефіну з малеїновою кислотою, ефіри целюлози з поліакриловою кислотою, поліакрилати разом із спиртами (метанол, етанол, гліцерин, полівініловий спирт), сульфовані метакрилати [33–43]. Також для отримання ВВП можна використовувати добавки електролітів, які покращують змочування поверхні й полегшують адсорбцію ПАР [44].

Електрокінетичні властивості висококонцентрованих водовугільних суспензій на основі відходів вуглезбагачення. Дослідження електроповерхневих властивостей дисперсних систем дозволяє визначити стан і характеристики адсорбційних шарів хімічних реагентів безпосередньо в реальних дисперсіях. Крім того, вони необхідні для отримання інформації про роль електричного фактора в загальному балансі енергії під час контакту частинок, що взаємодіють. При адсорбції на поверхні вугільних частинок хімічні добавки підтримують частинки в суспензійному стані завдяки міжчастинковому відштовхувальному ефекту (електростатичне диспергування) або стеричному фактору.

Змочування поверхні частинок шламу супроводжується адсорбційними процесами. У присутності модифікаторів поверхні — ПАР, полімери, електроліти — процеси, що відбуваються в адсорбційно-

му шарі, характеризуються зміною в подвійному електричному шарі (ПЕШ).

Виділяють два основні механізми формування поверхневого заряду колоїдних частинок. Перший пов'язаний із адсорбцією іонів і ПАР на поверхні частинок [45]. У другому механізмі заряд з'являється в результаті хімічних реакцій, що відбуваються на межі розподілу фаз. Для реалізації заряду зазвичай використовують полівалентні електроліти або іоногенні ПАР.

Криві адсорбції добре корелюють із реологічними (рис. 2), оскільки в області 0,8% добавки спостерігаємо зниження ефективної в'язкості суспензії, а для ЛСТНа в цій області — вихід адсорбційної кривої на плато (рис. 3). Подальше підвищення концентрації добавки не має сенсу як в економічному, так і в реологічному аспектах. На рис. 4 спостерігаємо різке падіння ζ -потенціалу з виходом на плато при досягненні граничної адсорбції, що відповідає формуванню однойменних зарядів на поверхні.

Добавка сульфованого нафталінформальдегіду (СНФ) знижує сильніше ζ -потенціал і ліпше адсорбується на частинках вугільного шламу, тому й має кращі диспергувальні властивості, ніж ЛСТНа. У промисловому масштабі доцільніше використовувати лігносульфонат натрію, що зумовлено його невеликою вартістю.

Кислотно-основна рівновага у водовугільних суспензіях. Для приготування ВВП використовують добавки, дія яких пов'язана з визначенням кислотно-основної реакції середовища [46, 47], а також значенням ζ -потенціалу. Кислотність водної фази ВВП має тенденцію до зміни в часі. При цьому для шламу вугілля марки «Г», зольністю 42,5%, якщо $\text{pH}_{\text{вих.}} < 7$, після додавання нової порції шламу відбувається підвищення, а при $\text{pH}_{\text{вих.}} > 7$ — зниження pH -середовища. Оскільки відходи збагачення містять високий відсоток мінеральних домішок, то мож-

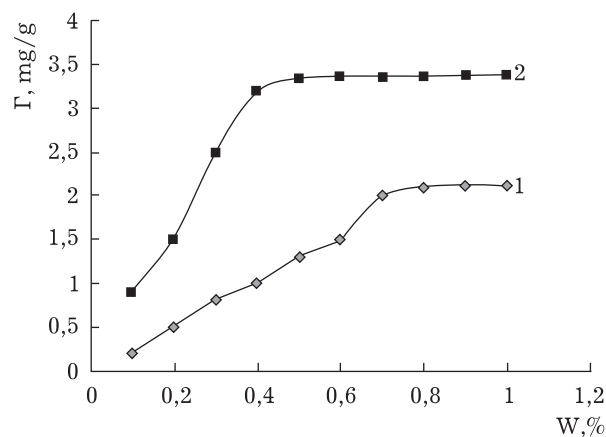


Рис. 3. Адсорбція пластифікаторів (1 — ЛСТНа, 2 — СНФ) при різній концентрації добавки на відходах гідрозбагачення вугілля марки «Г», зольністю 42,5%.

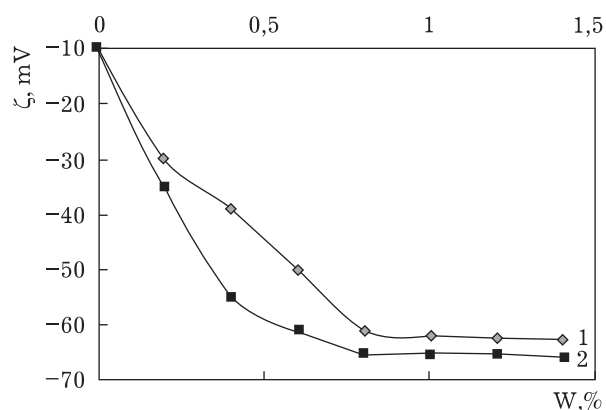


Рис. 4. Електрокінетичний потенціал частинок шламу ВВП на основі відходів гідрозбагачення вугілля марки «Г», зольністю 42,5% при різних концентраціях пластифікатора (1 — ЛСТНа, 2 — СНФ).

на передбачити, що буферна дія шламів пов'язана насамперед із мінеральним складником. Незалежно від $\text{pH}_{\text{вих.}}$ установлення у ВВП рівноважного значення $\text{pH}_{\text{рівн.}}$ залежить від зольності вугілля [48].

У зв'язку з цим вивчено характер установлення $\text{pH}_{\text{рівн.}}$ до і після диспергування шламів (табл. 3).

Після механоактивації шламів у всіх випадках значення pH , близьке до нейтрального, установлюють набагато швидше порівняно з вихідним зразком, що може бути зу-

Таблиця 3. Кінетика зміни рН-водовугільної суспензії на основі шламів марки «Г», зольністю 42,5 % залежно від вихідного значення реакції середовища (I – до механоактивації, II – після механоактивації)

τ	Час, год.													
	1		2		3		4		5		6		7	
	рН ₁		рН ₂		рН ₃		рН ₄		рН ₅		рН ₆		рН ₇	
рН _{исх}	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
0,5	1,4	2,3	1,8	2,45	1,87	2,5	2,0	2,5	2,3	3,4	2,3	3,43	2,48	3,45
1	4,3	4,8	4,6	5,0	5,0	5,6	5,4	6,2	6,1	6,3	6,1	6,34	6,3	6,34
3	6,5	6,7	7,48	7,6	7,6	7,68	7,65	7,75	7,7	7,76	7,7	7,76	7,73	7,77
5	7,4	7,8	7,8	7,83	7,85	7,89	7,89	7,89	7,85	7,89	7,85	7,89	7,87	7,9
8	7,6	7,5	8,1	7,5	8,0	7,4	7,8	7,4	7,6	7,35	7,6	7,36	7,86	7,35
10	8,2	8	8,1	7,6	7,9	7,4	7,76	7,6	7,7	7,6	7,7	7,5	7,55	7,5
12	11,8	11,3	8,5	8,1	8,45	7,93	8,4	7,9	8,2	7,8	8,2	7,6	8,0	7,6
13	12,2	11,8	10,9	10,5	10,3	9,5	10,1	9,2	9,52	9,1	9,52	8,9	9,4	8,9

мовлене не тільки збільшенням питомої поверхні, але й утворенням активних центрів із підвищеною реакційною здатністю [21].

Важливе значення у формуванні заряду колоїдних частинок мають кислотно-основні перетворення (рис. 5). Процеси механохімічної і гідролітичної деструкції інтенсифікують іонобмінні реакції на межі вугілля-вода, що зумовлює зміну електрокінетичного потенціалу [50].

Уведення під час подрібнення лужних компонентів покращує диспергувальну здатність

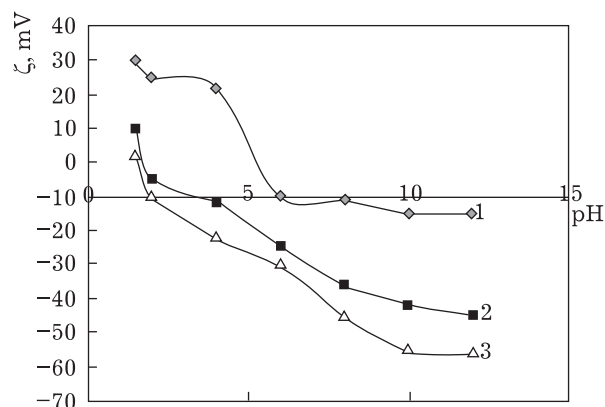


Рис. 5. Вплив кислотно-основних властивостей середовища на електрокінетичний потенціал 65% ВВП (відходи збагачення вугілля «Г», зольністю 23%). 1 — без добавки, 2 — з добавкою ЛСТНа, 3 — з добавкою СНФ.

добавок завдяки зниженню ζ -потенціалу в лужній області (рис. 5). У лужному середовищі знижуються також в'язкість і гранична напруга зсуву, що сприяє підвищенню концентрації шламу у ВВП. Перехід у кислу область супроводжується зростанням структурної стійкості суспензії.

Технічні аспекти виробництва водовугільного палива. Механохімічне оброблення вугілля зі спеціально підібраними хімічними добавками і оптимальним гранулометричним складом найефективніше як у технологічному, так і в економічному аспектах [51]. Під час подрібнення можна регулювати розподіл розмірів частинок кінцевого продукту, що визначає властивості потоку і впливає на реологічні параметри системи [52].

Поряд із традиційними технологіями підготовки водовугільної суміші (мокре подрібнення в шарових і стержневих млинах) розвивається кавітаційна технологія [53]. Під час кавітаційного оброблення активізується не тільки тверда, але й рідка фази в результаті різного роду структурних дефектів у об'ємі й активних станів на поверхні дисперсних частинок, підвищуючи їхню реакційну здатність. Тиск у точках зіткнення кавітаційних бульбашок по-

Таблиця 4. Теплотворна здатність (кДж/кг) вугільних шламів і суспензій на їхній основі

Вид шламу	Вихідний шламу	Суспензія, $C_{\text{тф}} = 63\%$	Суспензія, $C_{\text{тф}} = 66\%$
Шламу вугілля марки «Г»	19594,1	15345,5 Суше паливо 24357,9	18065,2 Суше паливо 27371,5
Шламу коксохімічного виробництва	33491,8	24372,09 Суше паливо 38685,9	25798,8 Суше паливо 39089

роджує в пульпі ударні хвилі. Така хвиля швидко затухає в міру віддалення від зіткнення бульбашок. Якщо поряд із бульбашкою перебуває поверхня твердого тіла, то ударна хвиля, що досягає його, має достатню інтенсивність, щоб деформувати таку поверхню. У зоні кавітації зіштовхується велика кількість бульбашок. Тому поверхня або частина твердого тіла відчуває імпульси механічної напруги, які багатократно повторюються, спричиняючи її руйнування. Відмінність у механічній стійкості вугільних частинок, мінералів і породи дозволяє кавітації диспергувати передусім менш стійкі частинки [54].

Теплові ефекти спалювання ВВП на основі відходів вуглезабагачення. Висококонцентровані водовугільні суспензії застосовують як паливо для енергогенерувальних підприємств, тому головною вимогою до отримуваних систем є їх згорання з достатнім тепловим ефектом. Ми визначили теплові ефекти від спалювання зразків вихідного шламу і водовугільної суспензії за допомогою калориметричного методу (табл. 4). При спалюванні шламу вугілля марки «Г» і шламу коксохімічного виробництва у вигляді водовугільних суспензій досягаємо прийняттого теплового ефекту, що до-

водить доцільність спалювання відходів вуглезабагачення у вигляді водовугільних суспензій.

Проведені дослідження дозволяють зробити висновок, що за допомогою методів колоїдної хімії і фізико-хімічної механіки можна ефективно створювати висококонцентроване водовугільне паливо на основі відходів вуглезабагачення концентрацією 75% і вище [55], з необхідними колоїдно-хімічними властивостями. Кінцевий продукт ВВП готовий до використання в котлоагрегатах і не потребує спеціальної підготовки перед спалюванням. Отримані реологічні, електрокінетичні, адсорбційні, гранулометричні і теплотехнічні характеристики дозволили не тільки охарактеризувати процеси, що відбуваються на стадіях отримання колоїдного палива, але й керувати ними залежно від технологічного призначення.

1. Филіпенко Ю.Н., Курченко И.П. Состояние и перспективы развития углеобогащения в Украине // Обогащение полезных ископаемых: Научн.-техн. сб. — Днепропетровск, 2008. — Вып. 33 (74).
2. Лобанов А.В., Иванова Е.В., Пейчев И.Д., Шифрин С.И., Черненко А.К. Установка для сушки отходов флотации, извлекаемых из илонакопителей // Уголь Украины. — 1996. — №12. — С. 32–34.
3. Макаров А.С., Янко С.В. Проблемы использования высококонцентрированного водоугольного топлива на основе углей Украины // Уголь Украины. — 1992. — №3. — С. 3–5.
4. Keat-Teong Lee, Kok-Chong Tan, Irvan Dahlan, Abdul Rahman Mohamed. Development of kinetic model for the reaction between SO_2/NO and coal fly ash/ CaO/CaSO_4 sorbent // Fuel. — 2008. — Vol. 87. — P. 2223–2228.
5. Helle G., Nygaard B, Søren Kiilb, Johnssonb Jan E., Jørgen N. Jensena, Jørn Hansena, Folmer Fogh, Kim Dam-Johansenb. Full-scale measurements of SO_2 gas phase concentrations and slurry compositions in a wet flue gas desulphurisation spray absorber // Fuel. — 2004. — Vol. 83. — P. 1151–1164.
6. Longlian Cui, Liqian An, Hejin Jiang. A novel process for preparation of an ultra-clean superfine coal-oil slurry // Fuel. — 2007. — Vol. 83. — P. 1016.
7. А.С. СССР, № 1422658, МКИ⁴ С10 L1/32. Добавка к водоугольной суспензии. От 08.05.88 / А.С. Ма-

- каров, А.В. Гамера, Т.Д. Дегтяренко, И.А. Чиненков.
8. А.с. СССР, № 1482178, МКИ4 С10 L1//32. Комплексная добавка для водоугольной суспензии. От 22.01.1989 / В.Д. Беденко, А.П. Ижик, С.П. Костовецкий, А.С. Макаров, В.Г. Правдин, Н.Б. Урьев, Е.П. Олофинский, Э.И. Рукин, В.В. Васильев.
 9. А.с. СССР, № 1559693, МКИ4 С10 L1//32. Способ получения водоугольной суспензии и устройство для его осуществления. От 22.12.1989 / А.С. Макаров, Т.Д. Дегтяренко, В.А. Завгородний, Э.И. Рукин, А.В. Гамера, Э.М. Воронова, В.И. Мурко.
 10. А.с. СССР, № 1594974, МКИ4 С10 L1//32. Способ получения водоугольной суспензии. От 22.05.1990 / А.С. Макаров, Е.П. Олофинский, Э.И. Рукин, В.Ю. Третинник, В.В. Васильев.
 11. А.с. СССР, № 1669180, МКИ4 С10 L1//32. Способ получения водоугольной суспензии. От 8.04.1991 / А.С. Макаров, Т.Д. Дегтяренко, В.А. Завгородний, Э.И. Рукин, Л.Г. Примачева, З.П. Васильева, Г.Н. Делягин.
 12. Патент України 8748. Добавка до водовугільної суспензії. Опубл. 30.09.96. Бюл. №3 / А.С. Макаров, В.А. Завгородній, Т.Д. Дегтяренко, А.В. Гамера, З.П. Васильєва.
 13. Патент України 8749. Спосіб одержання добавки до водовугільної суспензії. Опубл. 30.09.96. Бюл. №3 / А.С. Макаров, Л.Г. Примачова, Е.І. Рукин, Т.Д. Дегтяренко, В.А. Завгородній, З.П. Васильєва.
 14. Патент України 8750. Спосіб одержання водовугільної суспензії та пристрій для його здійснення. Опубл. 30.09.96. Бюл. №3 / А.С. Макаров, Т.Д. Дегтяренко, В.А. Завгородній, В.І. Мурко, А.В. Гамера, Е.М. Воронова.
 15. Патент України по заявці №2000095576. Спосіб одержання розріджувача / А.С. Макаров, В.О. Яременко, В.Ю. Третинник, В.А. Завгородній.
 16. Макаров А.С., Олофінський Є.П., Дегтяренко Т.Д. Фізико-хімічні основи одержання висококонцентрованих водовугільних суспензій // Вісник АН УРСР. — 1989. — №2. — С.65–75.
 17. Болдырев В.В. Механохимический синтез в неорганической химии. — Новосибирск, 1991.
 18. Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. — Новосибирск, 1983.
 19. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. — Новосибирск, 1986.
 20. Lomovsky O.I., Denisov M.G., Avvakumov E.G. Mechanochemical equipment of the Institute of Solid State Chemistry // INCOME-2. 2-nd Intern. Conf. On Mechanochemistry and Mechanical Activation: Abstracts. — Novosibirsk, 1997. — P. 140–141.
 21. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. — М., 1993.
 22. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. — М.: Наука, 1979.
 23. Горлов Е.Г. Композиционные водосодержащие топлива из углей и нефтепродуктов // Химия твердого топлива. — 2004. — №6. — С. 52–61.
 24. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. — М.: Химия, 1980.
 25. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. — М.: Химия, 1988.
 26. Олофинский Е.П. Исследования гидромеханики трубопроводного транспортирования суспензии // Исследования гидромеханики суспензий в трубопроводном транспорте. — М.: ВНИИПИгидротрубопровод, 1985. — С. 4–8.
 27. Гольмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. — М.: Изд-во МГГУ, 2003. — 524 с.
 28. Агроскин А.А. Химия и технология угля. — М.: Недра, 1969.
 29. Vincent B. The effect of adsorbed polymers on dispersion stability // Adv. Colloid and Interface. — 1974. — №1. — P. 193–277.
 30. Hesselink F. Th. On the theory of the stabilization of dispersion by adsorbed macromolecules // J. Phys. Chem. — 1971. — №75. — P. 75–61.
 31. Лунатов Ю.С., Солтыс М.Н., Яременко З.М. Об энергии взаимодействия двух сферических частиц, покрытых адсорбционным слоем макромолекул // Коллоидный журнал. — 1977. — Вып. 39. — №3. — С. 573–576.
 32. Глазман Ю.М., Фукс Г.И. Факторы агрегативной устойчивости коллоидных дисперсий // Успехи коллоидной химии. — М.: Наука, 1973.
 33. Pat. CA1252294, C10 L 1/32. Coal-aqueous slurry / Publ.11.04.1989.
 34. Pat. CN1814716, C10 L 1/32. Coal water mixture / Wang pixin li. Publ.09.08.2006.
 35. Pat. JP1033192, C10 L 1/32. Carbonaceous Solid-Water Slurry Composition. Publ. 03.02.1989.
 36. Pat. US4969929, C10 L 1/32. Fluidizing and dispersing additives for coal-water dispersions. Publ. 13.11.1990.
 37. Pat. EP0174509, C10 L 1/32. A dispersing agent for coal-water slurry. Publ. 19.03.1986.
 38. Pat. US4256590 C10 L 1/32. Modified heteropolysaccharides and their preparation. Publ. 14.05.1992.
 39. Pat. CN1404912, C10 L 1/32. Modified lignin sulfosalt dispersant of water coal slurry / Qiu Xueqing (CN); Wang Weixing (CN); Ouyang Xiping (CN). Publ. 26.03.2003.
 40. Pat. AU632423B, C10 L 1/32. Dispersant. Publ. 24.12.1992.
 41. Pat. CN1594514, C10 L 1/32. Sludge coal water slurry and process for making same / Jiang Guli. Publ. 16.03.2005.

42. Pat. CN101007972, C10 L 1/32. Process for preparing coal water slurry additive and its application method / Li Yongxin Xue. Publ. 01.08.2007.
43. Pat. EP0293024F, C10 L 1/32. Fluidizing and dispersing additives for coal-water dispersions / Platone Edoardo; Prevedello Aldo; Rausa Riccardo. Publ. 30.11.1988.
44. *Узденников Н.Б., Зубкова Ю.Н.* Электрокинетические характеристики антрацитовых частиц при адсорбции растворов ПАВ и электролитов на их поверхности // *Химия твердого топлива*. — 1992. — №6. — С. 120–124.
45. *Pearson J.T.* Hydrotropic and Adsorption Properties of Some Bis – Quaternary Ammonium Compounds and Related Cationic surfactants // *J. Colloid and Interface Sci.* — 1971. — Vol. 37. — №3. — P. 509–520.
46. Pat. 4462808 USA, C10 L 1/32. The dispersant for the slurry of the coal in water Nalko Chemical Company. Publ. 31.07.1984.
47. Pat. 83/04044 PCT, C 10 L 1/32. The slurry of solid fuel in water and manner for the preparation / АВ Carbogel. Publ. 24.11.1983.
48. *Корженевская Н.Г., Хилько С.Л., Самойлик В.Г.* Кислотно-основные равновесия в водоугольных суспензиях // *Химия твердого топлива*. — 1989. — №4. — С. 60–63.
49. *Jackson P., Parfite G.D.* A microscopic Electrophoretic study of the Rutil-n aliphatic alcohol system // *Kolloid. Z. und Z. Polym.* — 1971. — Vol. 244. — №1. — P. 240–245.
50. *Белецкий В.С., Борейко М.К., Сергеев П.В., Зозуля И.Д.* Электрокинетические свойства гидравлически транспортируемого угля // *Химия твердого топлива*. — 1989. — №5. — С. 121–24.
51. *Ходаков Г.С., Горлов Е.Г., Головин Г.С.* Производство и трубопроводное транспортирование суспензионного водоугольного топлива // *Химия твердого топлива*. — 2006. — №4. — С. 23–39.
52. *Pulido J.E., Rojas C.P., Acero G. et. al.* // *Coal Sci.* — 1995. — Vol. 2. — P. 1585.
53. Pat. RU №2151959. Способ производства жидкого композитного топлива / *Ю.В. Овчинников, Г.В. Ноздренко, П.А. Щинников.* Publ. 08.06.1999.
54. Pat. RU2 249 029. Способ получения водоугольного топлива и технологическая линия для его осуществления / *А.Д. Петраков, С.М. Радченко, О.П. Яковлев.* Publ. 27.03.2005.
55. Патент України №78404. Гідросуспензія С10 L 1/32. Від 15.12.2006 / *О.І. Єгурнов, А.С. Макаров, В.А. Завгородній, О.Л. Коханюк, О.М. Социкан.*

А. Макаров, О. Кобітович, Д. Савіцький, О. Єгурнов

ЕНЕРГОНОСІЇ З ВІДВАЛІВ

Колоїдно-хімічні методи отримання палива на основі відходів вуглезбагачення

Резюме

У статті розглянуто і проаналізовано аспекти та можливості використання відходів вуглезбагачення як водовугільного палива. Визначено гранулометричні, електрокінетичні, структурно-механічні параметри, а також теплові ефекти водовугільних суспензій різного складу. Вивчено вплив добавок пластифікаторів, модифікації поверхні і процесів механоактивації на реологічні властивості водовугільного палива.

A. Makarov, O. Kobitovych, D. Savitskyi, O. Yegurnov

ENERGY SOURCES OF HEAPS

Colloid and chemical methods for fuel production from the coal-cleaning wastes

Summary

The article considers and analyzes the aspects and capabilities of coal-cleaning wastes application as water-coal fuel. Particle size, electrokinetic properties, structural and mechanical features as well as heat effects of water-coal suspensions of various compositions are defined. The effect of fluidizing agents, surface modification and processes of mechanical activation on rheological properties of water-coal fuel is studied.